(19)日本國特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-147508 (P2001-147508A)

(43)公開日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(51) Int.Cl.7

織別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

G03C 7/38 7/407 G 0 3 C 7/38 7/407 2H016

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 53 頁)

(21)出顯番号

特顯平11-328261

(71)出願人 000005201

.

(22) 出顧日

平成11年11月18日(1999.11.18)

富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 福澤 裕

神奈川県南足柄市中招210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72)発明者 御子樂 尚

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

(54) [発明の名称] ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びそれを用いたカラー画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 発色現像処理における処理依存性が改良されたカラー写真感光材料を提供すること、特に発色現像処理液のpHが11.0以上である発色現像処理におけるpH変動時の発色性変化、現像主薬の濃度変動時の発色性変化が改良され、かつ粒状性、画像保存性に優れたカラー写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも1層の乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該乳剤層の少なくとも1層が下記一般式(1)で表されるカプラーと下記一般式(2)で表されるカプラーとをモル比率1:9~9:1の割合で含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

[161]



一般式(1)及び(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に水素原子、または置換基を表す。 X^1 、 X^2 は、水素原子または、現像主薬酸化体とのカップリング時離脱する基を表す。ただし、 X^1 、 X^2 の少なくとも一方が水素原子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも1層の感光性ハ ロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光 材料において、該乳剤層の少なくとも1層が下記一般式 (1)で表されるカプラーと下記一般式(2)で表されるカ プラーとをモル比率1:9~9:1の割合で含有すると とを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。 [化1]

一般式(1)及び一般式(2)中、R¹、R²、R³ R⁴ は、各々独立に水素原子、または置換基を表す。X 1、X2は、水素原子または、現像主薬酸化体とのカッ プリング時離脱する基を表す。ただし、X1、X2の少 なくとも一方が水素原子である。

【請求項2】 支持体上に、少なくとも1層の感光性ハ ロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光 材料において、該乳剤層の少なくとも1層が下記一般式 (1)で表されるカプラーと下配一般式(3)で表されるカ プラーとをモル比率1:9~9:1の割合で含有すると とを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。 [(£2]

一般式(1)中、R¹、R²は、各々独立に水素原子、 または置換基を表す。X1は、水素原子または、現像主 薬酸化体とのカップリング時離脱する基を表す。 一般式 (3)中、R³は、置換もしくは無置換の炭素数5から 20の第2級アルキル基、又は置換もしくは無置換の炭 素数4から20の第3級アルキル基である。R⁴は、水 素原子、または置換基を表す。

【請求項3】 前記の一般式(3)において、R®又は R4 に、テトラヒドロフラン/水=6:4中で25℃の 条件で測定したpkaが10以下の解離性の置換基を有 することを特徴とする請求項2 に記載のハロゲン化銀カ ラー写真感光材料。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載 の膨光材料を、像様露光後、ネガ型白黒現像し、その後 発色現像することを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

100011

【発明の属する技術分野】本発明はカラー写真感光材料 50 Hが11.0以上である発色現像処理におけるpH変動

に関するものであり、より詳しくは発色カラー現像時の 処理依存性を改良し、かつ粒状性、画像保存性に優れた カラー写真感光材料に関するものである。また本発明

は、前記カラー写真感光材料のカラー画像形成方法に関 するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、カラー写真感光材料は、色再現性 改良のため従来より使用されている5 - ピラゾロン系マ ゼンタカプラーに変えて430mm付近の副吸収の少な 10 いピラゾロアゾール系カブラーが採用されつつある。し かし、このピラゾロアゾール系カプラーを使用した場 合、発色カラー現像液のpH変動により階調変化や発色 性変化が大きくなる問題があった。これを改良するため に米国特許5,342,746号にはオレイルアルコー ルの使用、特開平3-160442には発色現像主薬酸 化体をスカベンジする化合物と硬膜剤との組み合わせ、 また特開平1-315735号、特開平2-8841 号、特開平3-125143号にはピラゾロアゾールに 置換する基を種々変更してpH変動への依存性を小さく 20 する方法が開示されている。しかし、本発明者らは本発 明を為すにあたり、上記方法を用いても未だpH変動に おける発色性変化が十分に改良されないこと、さらに特 にとれら発色現像液のpHが11.0以上の発色現像液 で処理を行なった場合、pH変動における発色性変化が 抜本的な解決にいたらない問題があることを新たに見出

【0003】一方、ハロゲン化銀写真感光材料において 粒状性などの画質性能や画像保存性も重要性能の一つで ある。先に紹介した特許記載のビラゾロアゾール系マゼ ンタカブラーのほとんどは発色現像主薬酸化体とカップ リングする離脱基が水素原子以外の置換基である。との 置換基が水素原子の場合、粒状性が良化する方向である が湿熱における未発色部のイエローステイン発生の問題 があった。また、粒状性はカプラーと発色現像主薬酸化 体とのカップリング速度を遅くすることである程度改良 されるが、発色現像主薬の濃度変動による発色性への影 響が大きくなる問題があった。

【0004】本発明に近い技術として特開平4-346 342号に異種構造のピラゾロトリアゾールマゼンタカ プラーを混合する技術が開示されている。しかし、前記 特許に示されている具体例のカプラーは、すべて現像主 薬酸化体とカップリングする離脱基が水素原子以外であ り、また前記特許における目的も本発明が求める目的と は異なり、前記特許の技術では本発明の目的を達成でき なかった。

[0005]

[発明が解決しようとする課題] 本発明の目的は、発色 現像処理における処理依存性が改良されたカラー写真感 光材料を提供することにある。特に発色現像処理液のp

時の発色性変化、現像主薬の濃度変動時の発色性変化が 改良され、かつ粒状性、画像保存性に優れたカラー写真 感光材料を提供することにある。更に本発明の目的は、 前記カラー写真感光材料のカラー画像形成方法を提供す ることにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは粒状性、画 像保存性に優れかつ発色現像における p H変動時の発色 性変化、現像主薬の濃度変動時の発色性変化のさらなる 段によって達成された。

【0007】(1)支持体上に、少なくとも1層の乳剤 層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、 該乳剤層の少なくとも1層が下記一般式 (1)で表され るカプラーと下記一般式 (2)で表されるカプラーとを モル比率 1:9~9:1の割合で含有し、かつX'、X 2 の少なくともどちらか一つの置換基が水素原子である ことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

[0008]

【化3】

[0009] -般式(1)及び一般式(2)中、R1、 R²、R³、R⁴は、各々独立に水素原子、または置換 基を表す。X1、X2は、水素原子または、現像主薬酸 1 X2 の少なくとも一方が水素原子である。

【0010】(2)支持体上に、少なくとも1層の乳剤 層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、 該乳剤層の少なくとも1層が下記一般式(1)で表される カプラーと下記一般式(3)で表されるカプラーとをモル 比率1:9~9:1の割合で含有することを特徴とする ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

[0011]

(化4)

【0012】一般式(1)中、R1、R2は、各々独立 に水素原子、または置換基を表す。X1は、水素原子ま たは、現像主薬酸化体とのカップリング時離脱する基を

【0013】一般式(3)中、R°は、置換もしくは無 50 キニル基、好ましくは、炭素数2から30の置換または

置換の炭素数5から20の第2級アルキル基、又は置換 もしくは無置換の炭素数4から20の第3級アルキル基 である。R'は、水素原子、または置換基を表す。

【0014】(3)上記(2)の一般式(3)に記載の カプラーが、R®もしくはR®に、テトラヒドロフラン /水=6:4中で25℃の条件で測定したpkaが10 以下の解離性の置換基を有するカブラーであることを特 徽とする請求項2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材

改良を目指し鋭意研究を行った結果、本発明は以下の手 10 【0015】(4)上記(1)乃至(3)のいずれか [項に記載の感光材料を、像様露光後、ネガ型白黒現像 し、その後発色現像することを特徴とするカラー画像形 成方法。

[0016]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明

[0017]まず一般式(1)について詳しく説明す **3.**

【0018】式中R1、R2は、各々独立に水素原子、 20 または置換基を表す。 X1 は、水素原子または、現像主 薬酸化体とのカップリング時離脱する基を表す。

【0019】R¹、R²は、好ましくは、水素原子、ハ ロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル 基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シア ノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基。ア ルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテ ロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ 基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカ ルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、ア 化体とのカップリング時離脱する基を表す。ただし、X 30 シルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシ カルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ 基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールス ルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、 ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、スルフ ィニル基、スルフェニル基、アルキル及びアリールスル ホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、ア ルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アゾ基、イミ ド基、ホスホリル基、が例として挙げられる。

> 【0020】更に詳しくは、R¹、R²は、水素原子、 40 ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原 子)、アルキル基(直鎖または分岐の置換もしくは無置 換のアルキル基、好ましくは炭素数1から30のアルキ ル基、例えばメチル、エチル、n-プロビル、イソプロ ピル、 t - ブチル、n - オクチル、エイコシル、2 - ク ロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシ ル)、アルケニル基(置換もしくは無置換のアルケニル 基、好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の アルケニル基、例えば、アリル、プレニル、ゲラニル、 オレイル)、アルキニル基(置換もしくは無置換のアル

無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギ ル)、シクロアルキル基(置換もしくは無置換のシクロ アルキル基、好ましくは、5から7の置換または無置換 のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロ ペンチル)、アリール基(好ましくは炭素数6から30 の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、 p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキ サデカノイルアミノフェニル〉、ヘテロ環基(好ましく は5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしく 3から20の5もしくは6員の芳香族へテロ環である。 例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニ ル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル 基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基(好まし くは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコ キシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキ シ、 t - ブトキシ、n ~ オクチルオキシ、2 - メトキシ エトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6 から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例 チルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデ カノイルアミノフェノキシ〉、シリルオキシ墓(好まし くは、炭素数3から20、例えば、トリメチルシリルオ キシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オ キシ基(好ましくは、炭素数2から20の置換もしくは 無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール ー5ーオキシ、2ーテトラヒドロピラニルオキシ)、ア シルオキシ基(好ましくは炭素数2から30の置換もし くは無置換のアシルオキシ、例えば、ホルミルオキシ、 アセチルオキシ、ビバロイルオキシ、ステアロイルオキ 30 シ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1か ら30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ、例 えば、ジメチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモ イルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、ジ-n-オ クチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオ キシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは 無置換のアルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキ シカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオ は、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリール オキシカルボニルオキシ、例えば、フェノキシカルボニ ルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、 p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキ シ)、アミノ基(アニリノ基を含む)(好ましくは、炭 素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ 基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ 基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、 アニリノ、ルメチルーアニリノ、ジフェニルアミノ)、

しくは無置換のアシルアミノ、例えば、ホルミルアミ ノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルア ミノ)、アミノカルボニルアミソ基(好ましくは、炭素 数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルポニル アミノ、例えば、カルバモイルアミノ、ジメチルアミノ カルボニルアミノ、ジエチルアミノカルボニルアミノ、 モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニル アミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは 無置換のアルコキシカルボニルアミノ、例えば、メトキ は非芳香族のヘテロ環であり、更に好ましくは、炭素数 10 シカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカ ルボニルアミノ、N-メチルーメトキシカルボニルアミ ノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましく は、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリール オキシカルボニルアミノ、例えば、フェノキシカルボニ ルアミノ、p-クロロフェニルカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシカルボニルアミノ〉、スルファモイルア ミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは 無置換のスルファモイルアミノ、例えば、スルファモイ えば、フェノキシ、2 - メチルフェノキシ、4 - t - ブ 20 ルアミノ、ジメチルスルファモイルアミノ、n - オクチ ルスルファモイルアミノ)、アルキル及びアリールスル ホニルアミノ基 { (好ましくは炭素数1から30の置換 もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、例えば、 メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ) (好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換 のアリールスルホニルアミノ、例えば、フェニルスルホ ニルアミノ(ベンゼンスルホニルアミノ)。 トルエンス ルホニルアミノ(p-メチルフェニルスルホニルアミ ノ)))、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から 30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメ チルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリ ールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしく は無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、トリ ルチオ、血-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基 (好ましくは炭素数3から30の置換または無置換のへ テロ環チオ、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2. 4-ジーフェノキシー1,3,5-トリアゾールー6-チオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から3 0の置換もしくは無置換のスルファモイル、例えば、N キシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましく 40 -エチルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエ チル)スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイ ル)、スルホ基、スルフィニル基、スルフェニル基、ア ルキル及びアリールスルホニル基((好ましくは、炭素 数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル 基、例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル)、 (好ましくは6から30の置換または無置換のアリール -スルホニル、例えば、ベンゼンスルホニル、トルエンス ルホニル) }、アシル基 { (好ましくは炭素数 1 から 3 0の置換または無置換のアルキルカルボニル、例えば、 アシルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換も 50 アセチル、ビバロイル、2-クロロアセチル、ステアロ

イル)、(好ましくは炭素数7から30の置換もしくは 無置換のアリールカルボニル、例えばベンゾイル、pn-オクチルオキシフェニルカルボニル) }、アリール オキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の 置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例 えば、フェノキシカルボニル、ロークロロフェノキシカ ルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル 基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置 換のアルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボ 10 アルキル基の場合は、第2級の置換されたアルキル基 ニル、エトキシカルボニル、 t - ブトキシカルボニル、 n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基 (好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換 のカルバモイル、例えば、アミノカルボニル、N-メチ ルアミノカルボニル、N, N-ジメチルアミノカルボニ ル、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニル)、ア ゾ基 {(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無 置換のアリールアゾ、例えば、フェニルアゾ、pークロ ロフェニルアゾ〉、(好ましくは炭素数6から30の置 換もしくは無置換のヘテロ環アゾ、例えば、5-エチル 20 チオー1、3、4ーチアジアゾールー2ーイルア ゾ) }、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、 N-フタルイミド)、ホスホリル基(好ましくは、炭素 数2から30の置換もしくは無置換のホスポリル、例え は、フェノキシホスホリル、オクチルオキシホスホリ

ル)。

【OO21】R1は、より好ましくは、置換もしくは無 置換のアルキル基(炭素数1から20)である。その中 でも、第3級の置換もしくは無置換のアルキル基(炭素 数4~20)が好ましい。更には、無置換の第3級アル キル基(炭素数4~20)が好ましい。

【0022】R²は、より好ましくは、置換もしくは無 置換のアルキル基(炭素数1から20)、置換もしくは 無置換のアリール基(炭素数6から20)が好ましい。 (炭素数3から20)が好ましい。また、アリール基の 場合には、置換されたアリール基(炭素数6から20)

【0023】X」は、ハロゲン原子、アリールオキシ基 (炭素数8から20)、水素原子が好ましい。更には、 水素原子、塩素原子が好ましい。

[0024]式(1)の構造は、R'が第3級の無置換 アルキル基(炭素数4~20)であり、R2が置換アリ ール基(炭素数6~20)であり、X1が塩素原子であ るものが好ましい。

【0025】以下、式(1)で表わされる化合物の具体 例を挙げるが、本発明はこれらの具体例に限定されな

[0026] [1£5]

が好ましい。

[0027]

[0028]

[化7]

$$\begin{array}{c} I-13. \\ \\ \text{(t)}C_5H_{11} \\ \\ \text{(t)}C_5H_{11} \\ \\ \text{(t)}C_5H_{11} \\ \end{array}$$

[0029]

[(68]

[0030]

[化9]

$$I - 2 \text{ 1.} \qquad QC_4H_9$$

$$I - 2 \text{ 1.} \qquad NH$$

$$CH_2CH_2NHSO_2 \qquad QC_8H_{17}$$

$$I - 2 \text{ 2.} \qquad QC_8H_{17}$$

$$I - 2 \text{ 2.} \qquad QC_8H_{17}$$

$$I - 2 \text{ 3.} \qquad CH_3 \qquad CH_2 \qquad CH_2NHSO_2 \qquad QC_8H_{17}$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_4$$

$$CH_3 \qquad CH_4 \qquad CH_5 \qquad CH_5 \qquad CH_6 \qquad CH_6 \qquad CH_7 \qquad CH_$$

[0031]

【化10】

[0032]

[化11]

21 1 — 2 9.

1-30.

$$\begin{array}{c} OC_{8}H_{17} \\ OC_{8}H_{17} \\ O(CH_{2})_{2}Q \\ O(C$$

1-32.

[0033]

[化12]

[0034]

[化13]

【0035】次に、一般式(2)について詳しく説明す る。R³、R⁴ は各々独立に水素原子、または置換基を 20 表す。X2は、水素原子または、現像主薬酸化体とのカ ップリング時離脱する基を表し、ハロゲン原子、アリー ルオキシ基、水素原子が好ましい。

【0036】R⁸、R⁴の表す置換基は、一般式(1) のR¹、R°で述べたものが例として挙げられる。

【OO37】R°は、より好ましくは、置換もしくは無 置換のアルキル基(炭素数1から20)である。R * は、置換もしくは無置換のアルキル基(炭素数2から 20) 置換もしくは無置換のアリール基(炭素数6か ら20)が好ましい。X2は水素原子が好ましい。

【0038】一般式(2)で表されるカプラーは、一般 式(3)で表される構造が好ましい。一般式(3)中、 R*は、置換もしくは無置換の第2級アルキル基(炭素 数5~20)、置換もしくは無置換の第3級アルキル基 (炭素数4~20)を表し、R⁴は水素原子または置換 基を表す。R²は、無置換の第3級アルキル基(炭素数 4~20、例えばt-ブチル)が好ましい。R*は、置 換もしくは無置換のアルキル基(炭素数2から20)、 置換もしくは無置換のアリール基(炭素数6から20) が好ましい。アルキル基の場合、置換された第3級アル 40 キル基(炭素数4~20)もしくは第2級アルキル基 (炭素数3~20)が好ましい。また、アリール基の場 合は、置換されたアリール基(炭素数6~20)が好ま

【0039】更に、R°又はR'に、テトラヒドロフラ ン/水=6:4中で25℃の条件で測定したpkaが1 0以下の解離性の置換基を有することが好ましい。更に 好ましくは、R⁴ に、テトラヒドロフラン/水=6:4 中で25℃の条件で測定したpkaが10以下の解離性 の置換基を有する。pKaは酸塩基滴定法で求めた。

しい。

[0040]

[化14]

測定条件: テトラヒドロフラン:水=60:40

この条件でpKaが10以下の解離性置換基としては、 -CO-NH-SO』-、-COOH、フェノール性水 酸基、-NHSO2-が挙げられる。

【0041】一般式(3)で表される構造の最も好まし い例は、R®は、無置換の第3級アルキル基(炭素数4 ~20)、R*は、置換された第2級アルキル基(炭素 数3から20)である。更には、R。は、tーブチル、 R⁴ は、1位が置換された1-メチルアルキル基であ

【0042】更に、R⁴に前述の条件で測定したpKa が10以下の解離性の置換基を有することが好ましい。 【0043】一般式(3)で表される構造の最も好まし い例は、下記一般式(4)で表される構造である。 [0044]

【0045】式中、R'1は、一般式(1)のR'と同 義である。R'2、R'3、R'4、R'5、R'6、 ${\bf R}^{1/7}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコ 50 キシ基、アルキル基、アリール基を表し、しは-NR

1 8 SO2 -, -SO2 NR 1 8 -, -SO2 NR 1 8 CO-, -NR' 8 COO-, -NR' 8 CONR' 8 -. -COO-(以上式の右辺で一般式(4)のフェニ ル基と結合する)を表し、R¹⁸、R¹⁸は各々独立に 水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置 換もしくは無置換のアリール基を表し、Jは、-CO -, -COO-, -O-, -S-, -CONR2 °-, -NR² ° CO-, -NR² ° COO-, -NR² ° N R^{2} 1 -, -SO₂ -, -SO₂ NR^{2} 0 -, -CON R² SO₂ - (以上式の左辺で、一般式(4)のフェ 10 ハロゲン原子、アルコキシ基である。Gの置換位置は、 ニル基と結合する)を表し、R²⁰、R²¹は、各々独 立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、ま たは置換もしくは無置換のアリール基を表し、Bは、置 換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無 置換のアリール基を表し、pは、1~5の整数を表す。 pが2以上のとき、複数の-J-Bは異なっていてもよ い。Gは、置換基を表す。qは、0~4の整数を表す。 qが2以上であるとき、複数のGは異なってもよい。 s、m、nは、各々独立にOまたはIを表す。 【0046】一般式(4)について、詳しく説明する。 R! 1 は一般式(1)のR! と同義であり、その具体例

および好ましい例も同様である。

[0047] R12, R13, R14, R15, R16、R17は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原 子、アルコキシ基、アルキル基、アリール基を表し、置 換基によって置換されてもよい。置換基の例は、一般式 (1)のR1で挙げたものが例として挙げられる。ま た、R1 8、R1 8、R1 4、R1 5、R1 6、R1 7 のいずれか2つが互いに結合して、C-C、または、C -C-Cとともに環構造を形成してもよい。

[0048] R | 8 , R | 8 , R | 4 , R | 5 , R'®、R'7は、好ましくは、水素原子、アルキル基 (炭素数1~20)、アリール基(炭素数6~20)で ある。更に好ましくは、R' * またはR' * の少なくと も一方が、アルキル基、アリール基であり、R14、R 1 °、R 1 °、R 1 7 は水素原子、アルキル基、アリー ル基のものである。より好ましくは、R¹ a またはR 『 』の少なくとも一つがメチル基、エチル基、イソプロ ビル基から選択される基であり、R¹⁴、R¹⁵、R¹ ⁶、R¹⁷は水素原子、アルキル基、アリール基であ

【0049】s、m、nは、各々独立に、0または1を 表す。s、mがlでnがO、または、sがlで、m、n が0であることが好ましい。

[0050] Lt. -NR1 8 SO2 -, -SO2 NR ! ⁸ - . - SO。NR¹ ⁸ CO-が好ましい。R 18は、水素原子が好ましい。

【0051】Bは総炭素数1以上70以下の置換または 無置換のアルキル基、総炭素数6以上70以下の置換ま たは無置換のアリール基が好ましい。

[0052] Jは、-COO-、-O-、-CONR 2 0 -, $-NR^{2}$ 0 CO-, $-NR^{2}$ 0 COO-, -NR2 0 NR2 1 - , -SO2 NR2 0 - , -CONR ^{2°} SO。-が好ましく、R^{2°}、R^{2°} のうちいずれ かが水素原子であることが好ましい。(J-B)の好ま しい置換位置は、Lに対してo-位である。

【0053】Gは、フェニル基に置換可能な置換基であ る。その具体例は、一般式(1)のR1で述べたものを 挙げることができる。Gは、好ましくは、アルキル基、 好ましくは、しに対してm-位であり、(J-B)がし に対してo-位の時は、(J-B)に対してp-位であ

【0054】一般式(4)の構造は、好ましくは、R 1 1 が無置換の第3級アルキル基(炭素数4から2 0)、R^{1 &} がアルキル基(炭素数1から4)であり、 R13 が水素原子またはアルキル基(炭素数1から4) であり、sが1であり、m、nが0であり、Lが-NH SO2 - . - SO2 NH- . - SO2 NHCO-TA 20 り、Jが-SO2NH-、-CONHSO2-、-O-であり、 Bが置換または無置換のアルキル基 (炭素数1 ~30)、置換または無置換のアリール基(炭素数6~ 30)であり、pは1であり、Gは、無置換の第3級ア ルキル、qは、1である。

【0055】以下に、一般式(2)で表される化合物の 具体例を挙げるが、本発明はとれらの具体例に限定され ない。

[0056] 【化15】

[0058]

I - 1 2.

[0059]

m - 14

11-15.

[0060]

[{比19}

ارد ۱۳ — ۲ ۳۶

H-18.

I-19.

I-20.

[0081]

[{£20]

39 11 — 21.

N-22.

1-23.

以下(t)C₈H₁₇—は、

[0062] [{比21]

n-24.

41

II - 25.

II - 26.

[0063] [{£22]

II - 28.

I-29.

30

20

【0064】本発明の一般式(1)及び(2)のカプラ 一の合成は公知の方法により合成できる。例えば、米国 特許第4,540,654号、同4,705,863 号、同5、451、501号、特開昭61-65245 号、同62-209457号、同62-249155 号、同63-41851号、特公平7-122744 号、同5-105682号、同7-13309号、同7 -82252号または米国特許第3,725,067 号、同4,777,121号、特開平2-201442 40 号、同2-101077号、同3-125143号、問 4-242249号の明細書に記載されている。 【0065】本発明の一般式(1)及び(2)のカプラ ーは、種々の公知分散法により感光材料に導入でき、高 沸点有機溶媒(必要に応じて低沸点溶媒を併用)に溶解 し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に 添加する水中油滴分散法が好ましい。 [0066]水中油満分散法に用いられる高沸点溶媒の 例は米国特許第2,322,027号などに記載されて いる。また、ポリマー分散法のひとつとしてのラテック

50 ス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例

ましい。

は、米國特許第4,199,363号、西独特許出願第 (OLS) 2, 541, 274号、同2, 541, 23 0号、特公昭53-41091号及び欧州特許公開第0 29104号などに記載されており、また有機溶媒可溶 性ボリマーによる分散についてはPCT国際公開第WO 88/00723号明細書に記載されている。

43

【0067】前述の水中油滴分散法に用いることのでき る高沸点溶媒としては、フタール酸エステル類(例え は、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシ クロヘキシルフタレート、ジー2-エチルヘキシルフタ 10 レート、デシルフタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル) イソフタレート、ビス(1,1ージエ チルプロピル)フタレート)、リン酸またはホスホン酸 のエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリ フェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、2 -エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチル ブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェー ト、トリー2ーエチルヘキシルホスフェート、トリドデ シルホスフェート、ジー2-エチルヘキシルフェニルホ ルヘキシルベンゾエート、2、4-ジクロロベンゾエー ト、ドデシルベンゾエート、2 - エチルヘキシル - p -ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N. N. ージエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリル アミド)、アルコール類またはフェノール類(例えば、 イソステアリルアルコール、2、4-ジーtert-ア ミルフェノール〉、脂肪族エステル類(例えば、コハク 酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシ ル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリ ト、トリオクチルトシレート)、アニリン誘導体(例え ば、N, Nージブチルー2ーブトキシー5ーtertーオク チルアニリン)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10 %~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類 (例えば、トリメシン酸トリプチル)、ドデシルベンゼ ン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例え) ば、2、4 - ジーtertーアミルフェノール、4 - ドデシ ルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフ ェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニ ル)フェノール〉、カルボン酸類(例えば、2-(2、 4-ジ-tert-アミルフェノキシ) 酪酸、2-エトキシ オクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジー (2-エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)等 が挙げられる。また、上記高沸点溶媒以外に、例えば特 開平6-258803に記載の化合物を高沸点溶媒とし て用いることも好ましい。

【0068】とれらのうち、リン酸エステル類が好まし く、またそれと併せてアルコール類またはフェノール類 を使用することも好ましい。

【0069】本発明では、─般式(1)及び(2)で表 50 (2)のマゼンタカブラーを含有する感光性乳剤層また

されるカプラーに対して併用する高沸点有機溶媒の量の 比は、重量比で0から2.0が好ましく、より好ましく は0.01から1.0であり、特に0.01から0.5 が好ましい。

【0070】また補助溶媒としては沸点が30℃以上約 160℃以下の有機溶剤(例えば、酢酸エチル、酢酸ブ チル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シク ロヘキサノン、2~エトキシエチルアセテート、ジメチ ルホルムアミド)を併用してもよい。

[0071] 本発明の一般式(1)及び(2)のカブラ ーの感光材料中の含有量は、総量で1m2あたり0.01 g~10g、好ましくは1㎡あたり0、1g~2gであ り、同一感光性乳剤層中のハロゲン化銀1モルあたり1 ×10⁻¹モル~1モルが適当であり、好ましくは2×1 0-3モル~3×10-3モルである。

【0072】感光性層が感度の異なる2層以上の感光性 乳剤層からなるユニット構成である場合、ハロゲン化銀 1モルあたりの本発明のカプラー含有量は、総量で、低 感度層では2×10⁻³モル~1×10⁻³モルが好まし スフェート)、安息香酸エステル類 (例えば、2-エチ 20 く、高感度層では3×10⁻¹モル~3×10⁻¹モルが好

> 【0073】本発明の感光材料は、一般式(1)及び (2)で表されるカプラーを同一の感光性乳剤層に含有

【0074】本発明の一般式(1)及び(2)で表され るカプラーのモル比率は、1:9~9:1の割合で含有 するが、より好ましくは1:9~7:3、更に好ましく は2:8~5:5である。

【0075】本発明は一般式(1)及び(2)のマゼン ブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテー 30 タカブラーを含有することを特徴とし、他のマゼンタカ プラーと併用しても良いが、本発明の一般式(1)及び (2)のカブラーの発色色素がマゼンタ濃度合計への寄 与率に占める割合が高いほど好ましい結果を与える。具 体的には少なくともモル比で、50%以上を占める量用 いることが好ましく、より好ましくは70%以上を占め る量用いる。

> 【0076】本発明の感光材料には、競争化合物(画像 形成カプラーと競争して発色現像薬酸化体と反応し、か つ色素画像を形成しない化合物)を併用しても良い。競 40 争化合物としては、ハイドロキノン類、カチコール類、 ヒドラジン類、スルホンアミドフェノール類などの還元 性化合物、または発色現像薬酸化体とカップリングする が実質的にカラー画像を形成しない化合物(例えばドイ ツ国特許1,155,675号、英国特許861,13 8号、米国特許3、876、428号、同3、912、 513号に開示されたような無星色カプラー、あるいは -特開平6-83002号に開示されたような流出カプラ ーなど)が挙げられる。

【0077】競争化合物は、本発明の一般式(1)及び

【0078】また本発明の感光材料においては同一感色 性の感光性ユニット中に非発色性の中間層を有しても良 る化合物を含有させることが好ましい。

【0079】本発明の感光材料には、ホルムアルデヒド ガスによる写真性能の劣化を防止するために米国特許 4,411,987号や、同4,435,503号に記 載されたホルムアルデヒドガスと反応して固定化できる 化合物を感光材料中に含有することが好ましい。

【0080】本発明の感光材料は、本発明の一般式

(1)及び(2)のカプラーを含有する緑感性乳剤層を 少なくとも 1 層有することが好ましい。感光性層の配置 としては、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感 20 性ハロゲン化銀乳剤層、および赤感性ハロゲン化銀乳剤 層を少なくとも一層づつこの順で塗設して構成すること ができるが、これと異なる順序であってもよい。本発明 をカラー反転感光材料に適用する場合は支持体に近い側 から赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳 剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層の順に塗設する事が好 ましく、また各感色性層は感度の異なる2層以上の感光 性乳剤層を含むユニット構成であることが好ましく、特 にそれぞれが支持体に近い側から低感度層、中間度層、 高感度層の3つの感光性乳剤層からなる3層ユニット構 30 い。処理槽及び補充液槽での写真処理液と空気との接触 成であることが好ましい。

【0081】本発明感光材料は、通常の現像処理により 現像を行うことができる。現像処理に用いる発色現像液 のpHは9.5以上であるが、本発明の効果が著しく発 現されるのは発色現像液のpHが11.0以上の処理の 場合に最も優れた効果を示す。

【0082】次に、本発明に好ましく用いられる現像処 理について述べる。

【0083】本発明に用いられる第一白黒現像液及びそ 像主葉としては、ジヒドロキシベンゼン類(例えば、ハ イドロキノン、ハイドロキノンモノスルホン酸塩)、3 - ピラゾリドン類(例えば、1-フェニル-3-ピラゾ リドン)、アミノフェノール類、アスコルビン酸及び米 国特許第4,067,872号に記載の1,2,3,4 ーテトラヒドロキノリン環とインドレン環とが縮合した ような複素環化合物などを単独もしくは組み合わせて用 いることができ、好ましい現像主薬はハイドロキノンモ ノスルホン酸カリウムまたはハイドロキノンモノスルホ ン酸ナトリウムである。

【0084】本発明の第一白黒現像液/補充液に用いら れる保恒剤は、亜硫酸塩、重亜硫酸塩などが好ましく、 該現像液中の亜硫酸濃度として0.01~10モル/リ ットルであり、好ましくは0. 1~1モル/リットルで ある。また、特開平3-144446号公報の一般式 (1)のヒドロキシルアミン類を使用することもでき

【0085】そのほか、本発明の第一白黒現像液/補充 液には、緩衝剤(例えば炭酸塩、硼酸塩、アルカノール く、さらに該中間層には上記銭争化合物として選択しう 10 アミン、スルホサリチル酸)、水酸化物(例えば水酸化 カリウム、水酸化ナトリウム)、溶解助剤(例えば、ボ リエチレングリコール類)、増感剤(例えば四級アンモ ニウム塩)、ハロゲン化銀溶剤(例えば、KSCN、N aSCN)、現像促進剤、界面活性剤、硬膜剤などを使 用するととができる。

> 【0086】本発明の第一白黒現像液/補充液のpH値 は8.0~11.0であるのが好ましく、より好ましく は9.0~10.5であり、特に好ましくは9.5~1 0.0である。

> [0087]本発明の第一白黒現像液の標準的処理時間 は6分であり、該処理時間を適宜に変更することによ り、増減感処理をすることができる。通常は3分~18 分の間で処理時間を変更する。

> 【0088】本発明の第一白黒現像液への補充量は、一 般に処理する感光材料1平方メートル当たり2~2.5 リットルであり、近年廃液量を低減するために0.5~ 1. 5リットルで処理することも行われている。

> 【0089】処理液タンク及び補充液タンクでの液と空 気の接触面積は小さいほど酸化劣化が防げるため好まし 面積は、以下に定義する期口率で表わすことができる。

> 開口率= [処理液と空気との接触面積(cm²)] ÷ [処 理液の容量(cm²)〕

上記の開口率は、0.1以下であることが好ましく、よ り好ましくは0.001~0.05である。開口率を低 減させる方法としては、処理槽及び補充液槽の写真処理 液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-8 2033号に記載された可動甍を用いる方法、特開昭6 の補充液には公知の現像主薬を用いることができる。現 40 3-216050号に記載されたスリット現像処理方法 を挙げることができる。開口率を低減させることはカラ 一現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工 程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化など の全ての工程に適用することが好ましい。また、現像液 中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることによ り補充量を低減することもできる。

> 【0090】第一白黒現像後に従来用いられている反転 裕又は光かぶらし工程は、本発明においては省略すると とができる。しかし行う場合には、その反転浴には公知 50 のかぶらし剤、すなわち第1スズイオン-有機リン酸錯

塩(米国特許第3,617,282号)、第1スズイオ ン有機ホスホノカルボン酸錯塩(特公昭56-3261 6号)、第1スズイオン-アミノボリカルボン酸錯塩 (米國特許第1, 209, 050号) などの第1スズイ オン錯塩、水素化ホウ素化合物(米国特許第2,98 4.567号)、複素環アミンボラン化合物(英国特許 第1,011,000号) などのホウ素化合物などが用 いられる。反転浴のpHは、かぶらし剤の種類によって 酸性側からアルカリ性側まで広い範囲に亘っており、p H2~12、多くは2.5~10、特に3~9の範囲で 10

【0091】本発明において、発色現像液は、芳香族第 1級アミン発色現像主薬を含有する。発色現像主薬の使 用量は、発色現像液1リットル当たり1~20g、好ま しくは2~15gである。

ある。

【0092】とれらの発色現像主薬は、単独で使用して もよいし、2種類以上を併用してもよい。以下具体的な 化合物を記載するがこれらに限定はされない。

D-1 N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

D-2 2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン

D-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリル アミノ) トルエン

D-4 4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチ ル)アミノ]アニリン

D-5 2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒ ドロキシエチル)アミノ]アニリン

D-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-「β-(メタンスルホンアミド) エチル] -アニリン D-7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニ ルエチル)メタンスルホンアミド

D-8 N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン D-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メ トキシエチルアニリン

D-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β -エトキシエチルアニリン

D-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-S - ブトキシエチルアニリン。

【0093】とれらの発色現像主薬は、通常塩酸塩、硫 酸塩、燐酸塩、p-トルエンスルフォン酸塩などの塩の 形で、あるいは塩の水和物の形で用いられる。

[0094]本発明において好ましい発色現像主薬はD -4、D-5及びD-6である。·

【0095】本発明において、発色現像液には、保恒剤 として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸 ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム およびメタ亜硫酸カリウム等亜硫酸塩や、カルボニル化 合物亜硫酸付加物を必要に応じて添加することができ る。好ましい添加量は、発色現像被1リットル当り20 g以下、更に好ましくは10g以下であり、特に好まし くは0.05~5gである。

48

【0096】本発明においては、カラー画像の階調を整 えるために発色現像液に無星色競争カプラーを含有させ でもよい。無星色競争カプラーとしては米国特許第2, 742,832号、同第3,520,690号、同第 3,645,737号、特公昭44-9504号、同4 4-9506号、同44-9507号に記載されている が、特に好ましく使用される化合物としてはシトラジン 酸、J酸、H酸、レゾルシンなどが挙げられる。これら の中ではシトラジン酸が特に好ましい。発色現像液中に 無呈色競争カプラーを添加する場合、その添加量は1~ 10mmol/リットルである。

【0097】本発明においては、保恒剤として、ヒドロ キシルアミンを使用することは好ましくない。その理由 は、非発色性の現像活性があるために発色現像液との相 性が悪く、望ましい写真性(階調)が得られないからで ある。他の発色現像液用保恒剤としてはスルフィン酸 類、特開昭63-44656号記載のα-ヒドロキシケ トン類やα-アミノケトン類、同63-36244号記 載の各種糖類、特開昭63-4235号、同63-24 20 254号、同63-21647号、同63-14604 0号、同63-27841号、および同63-2565 4号等の各々に記載のモノアミン類、特開昭63-30 845号、同63-146040号、同63-4343 9号等の各々に記載のジアミン類、特開昭63-216 47号および同63-26655号の各々に記載のポリ アミン類、特開昭63-44655号に記載のポリアミ ン類、特開昭63-43140号、および同63-53 549号の各々に記載のアルコール類、特開昭83-5 6654号に記載のオキシム類、および特開昭63-2 39447号に記載の3級アミン類が挙げられる。 【0098】その他の保恒剤として、特開昭57-44 148号および同57-53749号の各々に記載の各 種金属類、特開昭59-180588号記載のサリチル 酸類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミ

[0099] 本発明に使用される発色現像液には、その 他の既知の現像液成分の化合物を含ませることができ

良い。

ン類、特開昭56-94349号記載のポリエチレンイ

ミン類、米国特許第3,746,544号に記載の芳香

族ポリヒドロキシ化合物類等を必要に応じて含有しても

【0100】本発明に用いられる発色現像液は、前記し たp H範囲を維持するために、適当なアルカリ剤とp H 緩衝剤を使用する。アルカリ剤およびpH緩衝剤として は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウ ム、炭酸水素カリウムなどの炭酸塩、水酸化ナトリウ ム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ、りん酸三ナ トリウム、リン酸二カリウムなどのりん酸塩、ホウ酸カ リウム、四ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸塩、5-スル 50 ホサリチル酸二カリウム、4-スルホサリチル酸二ナト

【0101】 これらのアルカリ剤や緩衝剤の発色現像液への添加量は、0.01モル/リットル~0.5モル/リットルであり、0.01モル/リットル~0.2モル/リットルであることが好ましい。

【0102】その他、発色現像液中にはカルシウムやマ グネシウムの沈澱防止剤として、あるいは発色現像液の 安定性向上のために、各種キレート剤を用いることがで きる。キレート剤としては有機酸化合物が好ましく、例 えばアミノボリカルボン酸類、有機ホスホン酸類、ホス 10 ホノカルボン酸類を挙げることができる。具体例として はニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチ レンジアミン四酢酸、N,N,N-トリメチレンスルホ ン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラ メチレンホスホン酸、トランスシクロヘキサンジアミン 四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ヒドロキシ エチルイミノジ酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢 酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、 1-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1 -ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミ ン-N, N'-ジ酢酸、1,2-ジヒドロキシオキシベ ンゼンー3、5ージスルホン酸などが挙げられる。これ ちのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良

【0104】本発明における発色現像液の補充量は、40~400ml/m² で処理できるが、できるだけ補充量を少なくすることにより廃液を少なくすることができるので、現像液が安定であるかぎり、少ないほうが好ましい。好ましい補充量は40~l100ml/m² に減量することができる。

【0105】本発明において、カラー現像ののち、漂白 剤は感光材料中に添加してもよい。撮影用のカラー感能を有する処理液によって脱銀処理が行われる。脱銀処 材料を漂白定着するときにこれらの漂白促進剤は特に理には、漂白液、漂白定着液あるいはその両方が用いら 50 効である。好ましくは英国特許第1、138、842

れ、これらの処理液には漂白剤が含まれている。漂白剤 としては例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過 酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的 な漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレ ンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シク ロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、グリ コールエーテルジアミン四酢酸、特開平4-12173 9号、第4ページ右下欄から第5ページ左上欄の1,3 - プロピレンジアミン四酢酸鉄錯塩をはじめとする漂白 剤、特開平4-73647号に記載のカルバモイル系の 漂白剤、特開平4-174432号に記載の複素環を有 する漂白剤、N-(2-カルボキシフェニル)イミノニ 酢酸第二鉄錯塩をはじめとする欧州特許公開第5204 57号に記載の漂白剤、エチレンジアミン-N-2-カ ルボキシフェニル-N,N',N'-三酢酸第二鉄酢酸 をはじめとする欧州特許公開第530828A1号記載

の漂白剤、欧州特許公開第501479号に記載の漂白

剤、特開平4-127145号に記載の漂白剤、特開平 5-303186号、特開平3-144446号の11

20 ページに記載のアミノポリカルボン酸第二鉄塩又はその

塩が好ましく用いられる。

【0106】有機アミノカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらの有機アミノカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0~8.0であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

ましくは0.18/108である。発色現像液には必要により任意の現像促進剤を添加することができる。特に現像活性を最大に引き出すためにチオエーテル系のかぶるし促進剤を加えてもよい。チオエーテル系のかぶらしては、特公昭37-16088号、同37-59 使用できる。

【0108】また、本発明において、漂白液またはその 前浴(調整液)には各種漂白促進剤を添加することがで きる。このような漂白促進剤については、例えば米国特 許第3、893、858号、ドイツ特許第1、290、 821号、英国特許第1,138,842号、特關昭5 3-95630号、リサーチ・ディスクロージャー第1 7129号(1978年7月) に記載のメルカプト基ま 40 たはジスルフィド基を有する化合物、特開昭50-14 0129号に記載のチアゾリジン誘導体、米国特許第 3.708.561号に記載のチオ尿素誘導体、特開昭 58-16235号に記載の沃化物、ドイツ特許第2、 748,430号に記載のボリエチレンオキサイド類、 特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物など を用いるととができる。更に、米国特許第4,552,~ 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進 剤は感光材料中に添加してもよい。撮影用のカラー感光 材料を漂白定着するときにこれらの漂白促進剤は特に有

号、特開平2-190856号に記載のメルカプト化合 物が好ましい。

【0109】漂白能を有する処理液(漂白液や漂白定着 液)には上記の化合物の他に漂白ステインを防止する目 的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい 有機酸は、酸解離定数(PKa)が2~5である化合物 で、具体的には酢酸、乳酸、マロン酸、マレイン酸、グ ルタル酸、コハク酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸な どが好変しい。

【0110】これらの有機酸は、漂白能を有する処理液 10 1リットル当たり0.005~3モル含有させることが 好ましい。漂白処理は発色現像後に直ちに行なうことが 好ましいが、反転処理の場合には調整液(漂白促進液で あってもよい。〉等を介して行なうことが一般である。 【0111】調整液としては、エチレンジアミン四酢 酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1、3-ジアミノブ ロパン四酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸のような アミノポリカルボン酸キレート剤; 亜硫酸ナトリウム、 亜硫酸アンモニウムのような亜硫酸塩及びチオグリセリ ン、アミノエタンチオール、スルホエタンチオールなど 20 後述する各種漂白促進剤を含有させることができる。ま たスカム防止の目的で、米国特許4.839,262号 に記載のエチレンオキシドで置換された脂肪酸のソルビ タンエステル類、米国特許4,059,446号及びリ サーチ・ディスクロージャー誌191巻、19104 (1980) に記載されたポリオキシエチレン化合物等 を含有させることが好ましい。これらの化合物は、調整 液1リットル当たり0、1g~20gの範囲で使用する ことができるが、好ましくは1g~5gの範囲である。 【0112】調整液中には後述する画像安定化剤を含有 30 させることもできる。調整液のpHは、通常3~11の 範囲で用いられるが、好ましくは4~9、更に好ましく は4.5~7である。調整液での処理時間は、20秒~ 15分であることが好ましい。より好ましくは20秒~ 100秒であり、最も好ましくは20秒~60秒であ る。また、調整液の補充量は、感材1m1当たり30m Ⅰ~3000mlが好ましいが、特に50ml~150 0mlであることが好ましい。調整液の処理温度は20 °C~50°Cが好ましいが、特に30°C~40°Cであるこ とが好ましい。

【0113】本発明においては、脱銀処理後、水洗処理 を経てから安定浴で処理を行なってよいし、水洗処理を 行なうことなく直接に安定液で処理を行なってもよい。 水洗工程での水洗水量は、感材の特性(例えばカプラー 等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タン クの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々 の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向 流方式における水洗タンク数と水量の関係はJournal of the Society of Motion Picture and Television Engi neers第64巻、P. 248~253(1955年5月 50 性界面活性剤、高級アルコール硫酸エステル塩型アニオ

号)に記載の方法で、求めることができる。前記文献に 記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し 得るが、タンク内における水の滯留時間の増加により、 バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感材に付着する 等の問題が生じる。本発明の処理において、このような 問題の解決策として、特開昭62-288838号に記 戴のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させ る方法を極めて有効に用いることができる。また、特開 昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサ イアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウ ム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀 口博著「防菌防黴剤の化学」(1986年)三共出版。 衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(19 82年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤 事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることが好 ましい。

【0114】本発明の安定液としては、ホルムアルデヒ

ドを含有する安定液が一般的であるが、その他米国特許

第4,786,583号、同第4,859,574号、 特開平3-33847号、同4-270344号、同4 -313753号、同4-359249号、同5-34 889号、同5-165178号、特開昭57-854 3号、同58-14834号、同60-220345号 等に記載の公知安定液及び処理方法が適用できる。 【0115]本発明の安定液又は調整液には色素画像を 安定化させる化合物(以下、画像安定化剤という)が含 有されるが、例えば、ホルマリン、血ーヒドロキシベン ズアルデヒド等のベンズアルデヒド類、ホルムアルデヒ ド重亜硫酸付加物、ヘキサメチレンテトラミン及びその 誘導体、ヘキサヒドロトリアジン及びその誘導体、ジメ チロール尿素、N-メチロールピラゾールなどのN-メ チロール化合物等があげられる。本発明においては、液 中の遊離ホルムアルデヒド濃度が0~0.01%の場 合、更には0~0.005%の場合に効果が大きく好ま しい。このような遊離ホルムアルデヒド濃度にする画像 安定化剤としては、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、 ヘキサメチレンテトラミン、N-メチロールピラゾール などの特開平4-270344号記載のN-メチロール アゾール類、N, N'-ビス(1, 2, 4-トリアゾー 40 ルー1-イルメチル)ピペラジン等の特開平4-313 753号記載のアゾリルメチルアミン類が好ましい。 【0116】これらの画像安定化剤の含有量としては安 定被1リットルあたり0.001~0.1モルが好まし く、0.001~0.05モルが更に好ましい。本発明 の安定液は、処理後の感材の乾燥時の水滴ムラを防止す るため、種々の界面活性剤を含有することが好ましい。 このような界面活性剤としてはポリエチレングリコール 型非イオン性界面活性剤、多価アルコール型非イオン性

界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩型アニオン

ン性界面活性剤、アルキルナフタレンスルホン酸塩型ア ニオン性界面活性剤、4級アンモニウム塩型カチオン性 界面活性剤、アミン塩型カチオン性界面活性剤、アミノ 塩型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤が挙げ られる。ノニオン性界面活性剤を用いるのが好ましく、 特にアルキルボリエチレンオキサイド類、アルキルフェ ノキシボリエチレンオキサイド類やアルキルフェノキシ ポリヒドロキシブロビレンオキサイド類のノニオン性界 而活性剤が好きしい。

【0117】本発明の安定液には、重金属捕集用のキレ 10 ート剤を含有させることが、安定液の安定性を向上し、 汚れの発生を低減するうえで好ましい。キレート剤とし ては、前記の現像液及び漂白液に添加したものと同じ化 合物を用いることができる。本発明の安定液は、菌の黴 の発生を防止する目的で、防菌・防黴剤を添加すること が好ましく、これらは市販のものを使用できる。

【0118】本発明の安定液及び水洗水のpHは、4~ 9であり、好ましくは5~8である。処理温度、処理時 間も、感材の特性、用途等で種々設定し得るが、一般に は、15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~ 20 40℃で30秒~2分である。更に、本発明の安定液 は、水洗を行なうことなく、脱銀処理に引き続き直接安 定液で処理する場合、汚れの防止効果が顕著に現れる。

【0119】本発明の安定液の補充量は感材 1 m²当た り200~2000mlが好ましい。上記水洗及び/又 は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他 の工程において再利用することもできる。

【0120】水洗水の使用量を低減するために、イオン 交換、あるいは限外濾過を用いてもよく、とくに限外濾 過を用いるのが好ましい。本発明における各種処理液は 30 10℃~50℃において使用される。通常は33℃~3 8℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促 進し処理時間を短縮したり、逆に、より低温にして画質 の向上や処理液の安定性の改良を達成することができ

【0121】次に、本発明の現像処理方法が適用される カラーリバーサルフィルムについて説明する。このフィ ルムは、通常支持体に近い方から赤感性ユニット、緑感 性ユニット、青感性ユニットの順に感光性ユニットが配 置されており、赤感性ユニットと緑感性ユニットの間、 または緑感性ユニットと青感性ユニットの間の少なくと も一方に1層以上の非発色層を有しているハロゲン化銀 カラー写真感光材料である。

【0122】感光性ユニットが3層構成の感光材料は、 支持体に近い側から低感度乳剤層、中感度乳剤層、高感 度乳剤層の順で塗布されていることが好ましく、これら の感光性乳剤層の間には、非発色性の中間層またはハロ ゲン化銀乳剤を含む層が塗布されていても良い。

【0123】感光性ユニットは青感性、緑感性、赤感性 すべてが3層構成であることが好ましいが、青感性層は 50 り支持体から遠い側には少なくとも1層の保護層を有し

2層以下の構成であって緑感性、赤感性層が3層構成で あってもよい。

【10124】青感性層にはイエローカプラー、緑感性層・ にはマゼンタカプラー、赤感性層にはシアンカプラーを 含むが、色再現性の調節の目的でとのほかの組み合わせ のカプラーを混合しても良い。

【0125】3層構成のユニットのうち、ハロゲン化銀 乳剤の塗布量はユニット全体のハロゲン化銀乳剤塗布重 量のうち高感度層には10%~60%、中感度層には1 0%~50%、低感度層には30%~70%が配分され ていることが好ましく、またそれぞれの感光性層中での 銀/カプラー比は低感度層が最大となるような構成であ るととが好ましい。

【0126】感色性の異なるユニットの間には非発色性 の中間層を有することが好ましい。非発色性の中間層に は感光性、非感光性、または予めかぶらされたハロゲン 化銀乳剤が含有されていても良い。

【0127】特に中間層が2層以上5層以下の構成であ ることが好ましいが、この場合支持体から遠い側に位置 する層にはコロイド銀粒子、または予め表面または粒子 内部がかぶらされたハロゲン化銀乳剤が含有されている ことが好ましい。また中間層にハロゲン化銀乳剤を含有 させる場合には、該中間層または隣接する層中に混色防 止剤を添加することが好ましい。

【0128】本発明に係わるカラーリバーサルフィルム のより好ましい実施形態には以下のようなものが挙げら れる.

【0129】支持体に近い側から赤感性ユニット、緑感 性ユニット、青感性ユニットが塗布されており、少なく とも赤感性ユニット、緑感性ユニットは3層の感光性乳 剤層からなっていてそれらは支持体に近い側から低感 度、中感度、高感度の順で塗布されている。これら各感 光性層中の銀/カプラー比は低感度層で最も大きく、特 に色画像の視感度の最も高い緑感性乳剤層の銀/カブラ 一比は25~150が好ましい。またその場合中感度層 の銀/カプラー比は5~30、高感度層の銀/カプラー 比は2~20が好ましい。

【0130】さらに赤感性ユニットと緑感性ユニットの 間、緑感性ユニットと青感性ユニットの間には2層以上 5層以下の中間層を有しており、前者の緑感性層に隣接 する層、後者の青感性層に隣接する層にはコロイド銀粒 子または予めかぶらされたハロゲン化銀乳剤が含有され ている。前記中間層の膜厚は2層合わせて $0.5\sim5\mu$ mであり、より好ましくは1.0~3.0μmである。 この膜厚は添加物の比重により理論上簡単に求められる し、また実際の塗布物に関しては電子顕微鏡にて断面を 観察し容易に測定できる。

【0131】また、赤感性ユニットより支持体に近い側 にはハレーション防止層、中間層を、青感性ユニットよ

ており、保護層のうち少なくとも1層にはハロゲン化銀 乳剤を含んでいることも好ましい。

【0132】本発明において用いるハロゲン化銀写真乳 剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用 いることのできる種々の技術や無機・有機の素材につい ては一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308 119(1989年)や問37038(1995年)、

米きる。

[0133] これに加えて、より具体的には、例えば、 本発明のカラー写真感光材料に用いることができる技術 および無機・有機素材については、欧州特許第436. 938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載 されている。

[0134]

同40145(1997年) に記載されたものが使用で米

項

該当箇所

1)層構成 第146頁34行目~第147頁25行目 第147頁26行目~第148頁12行目 2) 併用しうる ハロゲン化銀乳剤

3)併用しうる イエローカプラー 第137頁35行目~第146頁33行目、第14 9買21行目~23行目

4)併用しうる マゼンタカプラー 第149頁24行目~第28行目;欧州特許第421 , 453A1号の第3頁5行目~第25頁55行目

5)併用しうる

第149頁29行目~33行目:欧州特許第432. 804A2号の第3頁28行目~第40頁2行目

シアンカプラー 6) ボリマーカプラー

第149買34行目~38行目;欧州特許第435, 334A2号の第113頁39行目~第123頁37

7) カラードカプラー

第53頁42行目~第137頁34行目、第149頁 39行目~45行目

8)併用しうる 機能性カプラー

第7頁1行目~第53頁41行目、第149頁46行 行目~第150頁3行目;欧州特許第435,334

A2号の第3頁1行目~第29頁50行目

9)防腐・防黴剤

第150頁25行目~28行目

スカベンジャー

第149頁15行目~17行目 10) ホルマリン

11〉併用し得る その他の添加剤 第153頁38行回~47行目;欧州特許第421. 453A1号の第75頁21行目~第84頁56行目 、第27頁40行目~第37頁40行目

12) 分散方法

第150頁4行目~24行目

13) 支持体

第150頁32行目~34行目 第150頁35行目~49行目

14) 膜厚・膜物性

第150頁50行目~第151頁47行目

15) 発色現像工程 16) 脱銀工程

第151頁48行目~第152頁53行目

17) 自動現像機

第152頁54行目~第153頁2行目

18) 水洗・安定工程

第153頁3行目~37行目。

[0135]

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明 するがこれに限定されるものではない。

【0136】(実施例1)

試料101の作製

40※下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、

下記の組成の2層より成るカラー感光材料を作製し、試 料101とした。数字はm2当りの添加量を表わす。ハ ロゲン化銀は銀量に換算して示した。

[0137]

第1層: 綠感性乳剤層

ゼラチン

沃莫化銀単分散平板状粒子 球相当平均粒径 0.3 µ m 変動係数 18% AgI含率 4.0 mol%

銀量 2.00g

3.50g

カプラーC-1 0.45g

高沸点有機溶媒Oil-1 0.45g

第2層:保護層

C-1

ゼラチン 2.00g

ポリメチルメタクリレート(平均粒径2.0μm) 0.10g

界面活性剤W-1 0.15g 0.17g

ゼラチン硬化剤H-1

[{23]

oi I-1 リン酸トリクレジル

W-1 CH2COOCH2CH(C2H5)C4H9 NaO3S-CHCOOCH2CH(C2H5)C4H8

H-1 CH2=CH-SO2-CH2-CONH-CH2 CH2=CH-SO2-CH2-CONH-CH2

【0138】試料102~117の作製

いのでカプラーC-1に対し添加量を0.6倍モルで添

試料101の第1層のマゼンタカプラーを表1に示すよ 加した。 うに置き換えた以外は、試料101と同様の内容で作製 30 【0139】

[化24] した。なお、ピラゾロトリアゾール系カプラーのモル吸

光係数は、ピラゾロン系カプラーのモル吸光係数より高

比較カプラー (A) 及び (B) は特隣平4-346342号に 記載のマゼンタカプラー

[0140]

* *【表1】

*	-1
22	- 1

試料NO.	マゼンタカプラー		発色現像液の	発色現像主薬の	粒状性	イエロー
	種類	比率	pH依存性	泰加量依存性	×1000	ステイン
101 (比較例)	C-1		-16	6	3. 6	0, 07
102 (比較例)	1-5	<u> </u>	-32	26	6. 1	0, 01
103 (比较例)	1-18	-	-26	3 1	4. 2	0. 13
104 (比較病)	П-13	-	+14	17	5. 6	0. 02
105 (比較例)	II — 4		+18	8	4. 5	0. 06
106 (比較例)	比較カプラーA/B	4/6	-10	15	6. 0	0. 02
107 (本発明)	1-18/1-13	5/5	-7	9	4. 4	0. 03
108 (本発明)	I-18/I-4	5/5	- 3	6	3. 7	0. 04
109 (本発明)	I-5 /II-4	5/5	-3	4	4. 1	0. 01
110(本発明)	I-5 /H-4	3/7	+2	1	3. 8	0. 01
111 (本発明)	I-5 /I-8	3/7	+1	0	3. 9	0. 01
112 (本発明)	I-5 /E-11	3/7	0	0	3. 7	0. 01
113 (本発明)	I-5 /I-18	3/7	+1	1	3. 9	0. 01
114 (本発明)	1-5 /11-24	3/7	+5	8	4. 0	0. 02
115 (本発明)	1-14/II-8	3/7	+2	1	3. 9	0. 02
116 (本発明)	1-17/11-8	3/7	+1	2	3. 9	0. 01
117 (本発明)	I-21/H-8	3/7	+ 1	1	3. 8	0. 01

【0141】発色現像液p H依存性の評価 : 実施例 40 変化率の値が小さい程発色現像液のp H変動における発 1で得られた試料に連続的に濃度が変化しているウエッ ジを介して色温度4800度の白色光で露光し、下記の 現像処理を施しマゼンタ濃度を測定した。発色現像液の pHは、市場ラボにおける振れ幅を考慮し、pH11. 5と12.1の2点に調整し処理を行なった。pH依存 性の評価は、pH11.5の処理におけるマゼンタ濃度 1. 0を与える露光量の時にpH12.1の処理のマゼ ンタ濃度を測定し下記式で求めた。

(pH12.1の処理における濃度-1.0)×100= 変化率(%)

色濃度変化が小さいことを示している。また変化率が十 の時は、pH12、1における発色濃度が高く、一の時 はその逆を示している。

【0142】発色現像主薬添加量依存性の評価 : 発 色現像液の発色現像主葉 [N-エチル-N(β-メダン スルホンアミドエチル)-3メチル-4-アミノアニリ ン・3/2硫酸・1水塩]を1リットル当たり5.0g と13.0gの2点で調製した以外は、下記現像処理の 内容と同じにした。前記発色現像主葉が1リットル当た 50 り13.0gの処理におけるマゼンタ濃度1.0を与え

る露光量の時に、発色現像主薬が5.0gの処理のマゼ ンタ濃度を測定し下記式で求めた。

(1.0-発色現像主薬5.0g/Lの処理における濃 度)×100=変化率(%)

変化率の値が小さい程発色現像主薬の変動における発色 濃度変化が小さいことを示している。

【0143】粒状性 : 試料に階段露光を与えた後、 下記の現像処理を施しマゼンタ画像濃度O.5のRMS 粒状度を測定した。測定アパーチャーは48μmφと さい程粒状性がよい。

【0144】イエローステインの評価 : 試料に50 ○ | uxの白色光を1秒与えて下記環像処理を施した。 得られた試料を60℃70%RHの雰囲気に4週間保存 したのちイエローステインの濃度を測定した。評価は、 増加したイエロー濃度からブランクの濃度を引いた値を 示した。この値が小さい程イエローステインの発生が少 1261

【0145】以上の結果を表1に示した。

【0146】従来のピラゾロンマゼンタカプラーを使用 20 は、最も好ましい結果を示している。 した試料101は、粒状性が良いがイエローステイン及 び発色現像液のpH変動における依存性が大きい。ま 米

*た、本発明のピラゾロトリアゾールマゼンタカプラーを 単独で使用した試料102~105は、いずれも発色現 像液のpH変動における依存性が大きい。特に試料10 4、105の場合依存性が逆方向に動く特徴がある。ま た、試料102、104のようにカプラーのカップリン

グ位に水素以外の離脱基を有する本発明のカプラーは、 粒状性の悪化が著しく、満足する結果が得られていな い。本発明に近い技術の特開平4-346342号の実

施例1に記載のカプラーを用いた試料106は、発色現 し、測定値を1000倍した値を示した。この数値が小 10 像液のpH変動における依存性はある程度改良されるも のの、粒状性の悪化が甚だ大きい。また、発色現像主薬

> の添加量依存性も満足されない。これらの試料に対し試 料107~117の本発明の試料は、発色現像液のpH 変動における依存性が小さいことはもちろんその他の項 目の性能においても驚くべきことに優れた効果を発現し

ている。この効果は、単なる混合による足しあわせの効 果ではなく新たな効果を発現しているのは明らかであ る。本発明の中でも一般式(4)のカブラーに解離性の

置換基を有する試料108~113、115~117

[0147]

(処理)

المعدا				
処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38°C	12 L	2200m L/m2
第一水洗	2分	38°C	4L	7500m L/m2
反 転	2分	38°C	4L	1100m L/m2
発色現像	6分	38°C	12 L	2200m L/m2
前漂白	2分	38°C	4L	1100m L/m2
漂 白	6分	38°C	12 L	220m L/m2
定着	4分	38°C	8L	1100m L $/$ m 2
第二水洗	4分	38°C	8L	7500m L/m2
最終リンス	1分	25°C	2 L	1100m L/m2.

【0148】各処理液の組成は以下の通りであった。

「第一現像液〕

〔タンク液〕 〔補充液

CAL CONTRACT		(/////	> (m>)
)			
ニトリローN, N, N	ートリメチレンホスホン酸		
・5 ナトリウム塩		1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン	五酢酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム		30 g	30 g
ハイドロキノン・モノ	スルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム		15 g	20 g
重炭酸カリウム		12 g	15 g
1-フェニル-4-メ	チルー4-ヒドロキシメチル	V	
- 3 - ピラゾリドン		1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	•	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム		1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム		2.0 mg	****
ジエチレングリコール		13 g	15 g
水を加えて		1000m L	1000m L

```
(33)
                                               特開2001-147508
               63
                                                64
               рΗ
                                          9.6
                                                 9.60
p Hは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。
                            * * [0149]
             〔反転液〕
                                         〔タンク液〕 〔補充液
           1
            ニトリローN、N、Nートリメチレンホスホン
                                                タンク液
             酸・5ナトリウム塩
                                                に同じ
                                         3.0 g
            塩化第一スズ・2水塩
                                         1.0 g
            p ーアミノフェノール
                                         0.1 g
            水酸化ナトリウム
                                         8 g
            水酢酸
                                        15m L
            水を加えて
                                       1000m L
             pН
                                         6.00
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。
                             ※ ※ [0150]
            〔発色現像液〕
                                         〔タンク液〕
                                                〔補充液
           )
           ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸
             ・5ナトリウム塩
                                         2.0 g
                                                2.0 g
            亜硫酸ナトリウム
                                         7.0 g
                                                7.0 g
            リン酸3ナトリウム・12水塩
                                         36 g
                                                36 g
            臭化カリウム
                                         1.0 g
            ヨウ化カリウム
                                         90 mg
            水酸化ナトリウム
                                         3.0 g
                                                3.0 g
            シトラジン酸
                                         1.5 g
                                                1.5 g
            -3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・
             1 水塩
                                         11 g
                                                11 g
            3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール
                                         1.0 g
                                                1.0 g
            水を加えて
                                        1000m L 1000m L
             рΗ
                                         11.80
pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。
                            ★30★【0151】
                                        〔タンク液〕〔補充液〕
            〔前漂白〕
            エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩
                                          8.0 g
                                                 8.0 g
            亜硫酸ナトリウム
                                          6.0 g
                                                 8.0 g
            1-チオグリセロール
                                          0.4 g
                                                 0.4 g
            ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付
                                          30 g
                                                 35 g
            水を加えて
                                         1000m L
                                               1000m L
            pН
                                          6.30
                                                 6.10
pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。
                             ☆ ☆ [0152]
                                        〔タンク液〕 〔補充液
            〔漂白液〕
          1
            エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩
                                         2.0 g
                                                4.0 g
            エチレンジアミン4酢酸・Fe(III) ・アンモニウム
             • 2 水塩
                                        120 g
                                                240 g
            臭化カリウム
                                        100 g
                                                200 g
            硝酸アンモニウム
                                        10 g
                                                20 g
            水を加えて
                                       1000m L
                                              1000m L
            рΗ
                                         5.70
                                                5.50
pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。
                             〔定着液〕
                                     〔タンク液〕 〔補充液〕
            チオ硫酸アンモニウム
                                      80 g タンク液に同じ
```

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。 した厚み 127μの三酢酸セルロースフィルム支持体上 に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作 製し、試料201とした。数字はm2当りの添加量を表 わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限ら ない。 【0156】第1層:ハレーション防止層 黒色コロイド銀 ゼラチン 紫外線吸収剤U-1 紫外線吸収剤U-3 紫外線吸収剤U-4 高沸点有機溶媒〇i1-2 染料 D-4 染料 D -- 8 染料 E-1 の微結晶固体分散物 【0157】第2層:中間層 ゼラチン 化合物Cpd-C 化合物Cpd-J 化合物Cpd-K 化合物Cpd-M 紫外線吸収剤U-6 高沸点有機溶媒Oi1-3 高沸点有機溶媒Oil-4 高沸点有機溶媒Oil-5 高沸点有機溶媒Oil-7 高沸点有機溶媒Oil-8 **染料 D − 7** 【0158】第3層:中間層 黄色コロイド銀 ゼラチン 化合物Cpd-K 0.010g 化合物Cpd-M 2.0mg 化合物Cpd-F 0.050g 高沸点有機溶媒 O i 1-3 0.010g. 添加物P-1 【0159】第4層:低感度赤感性乳剤層 0.10g. 【0162】第7層:中間層 乳剤A 銀量 0.25g 銀量 50 ゼラチン 乳剤B 0.10g0.50g

(35) 67 68 *化合物Cpd-O 添加物P-2 0.30g 3.0mg 化合物Cpd-I 2.6mg 化合物Cpd-P 2.5mg 染料 D-5 0.020g 高沸点有機溶媒 O i 1-1 0.020g 染料D-6 高沸点有機溶媒Oil-6 0.010g0.050g. 化合物Cpd-M 0.040g [0163] 第8層:中間層 表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤(平均粒径0.06μm、 変動係数18%、AgI含率1モル%) 銀量 0.010g 黄色コロイド銀 銀餐 7.0mg ゼラチン 0.60g 添加物P-1 0.05g 化合物Cpd-A 0.10g 化合物Cpd-M 0.050g高沸点有機溶媒Oil-6 0.10g. 【0164】第9層:低感度綠感性乳剤層 ゼラチン 0.30g 化合物Cpd-M 乳剤G 組量 0.25g 0.05g 乳剤H 銀量 0.30g 高沸点有機溶媒Oi!-3 0.025g 乳剂I 高沸点有機溶媒Oil-6 銀量 0.25g 0.025g. 20 【0168】第13層:イエローフィルター層 ゼラチン 1.00g カプラー [-5 黄色コロイド銀 銀暈 0.14g 5.0mg ゼラチン 化合物Cpd-B 0.030g 1.00g 化合物Cpd-D 0.020g 化合物Cpd-C 0.010g 化合物Cpd-E 化合物Cpd-M 0.020g 0.030g 化合物Cpd-G 化合物Cpd-L 2.5mg 0.010g 高沸点有機溶媒Oil-6 化合物Cpd-F 0.040g 0.020g 化合物Cpd-K 染料 E-2の微結晶固体分散物 0.030g 2.0mg 化合物Cpd-L 染料 E-3の微結晶固体分散物 0.020g 0.020g. [0169]第14層:中間層 高沸点有機溶媒Oil-I 0.02g 高沸点有機溶媒Oil-6 30 ゼラチン 0.05g. 0.40%. 【0165】第10層:中感度綠感性乳剤層 【0170】第15層:低感度青感性乳剤層 乳剂[銀量 0.20g 乳剤し 0.20g乳削」 銀量 乳剤M 銀量 0.20g 0.20g ゼラチン 0.70g ゼラチン 0.80g カプラー 1-5 カプラーC-5 0.20g 0.13gカプラーC-6 化合物Cpd-B 0.030g 0.10g カプラーC-8 化合物Cpd-D 0.10g 0.020g 化合物Cpd-I 化合物Cpd-F 0.050g 0.010g 化合物Cpd-G 2.Omg 化合物Cpd-M 0.010g. 40 【0171】第16層:中感度青感性乳剤層 高沸点有機溶媒Oi1-6 0.060g 【0166】第11層:高感度緑感性乳剂層 乳剂N 銀量 0.20g 乳剤〇 乳剤K 銀量 銀量 0.20g 0.55g ゼラチン 0.80g ゼラチン 0.90g カプラー [-5 カプラーC-5 0.18g0.10g カプラーC-6 化合物Cpd-B 0.080g 0.10g 化合物Cpd-D 0.020gカプラーC-8 0.10g

0.040g

5.0mg 0.09g. 化合物Cpd-N

化合物Cpd-K

高沸点有機溶媒Oil-1

50 【0172】第17層:高感度青感性乳剤層

2.0mg

2.0mg

化合物Cpd-F

化合物Cpd-K

高沸点有機溶媒Oil-6

【0167】第12層:中間層

			(36)		特開2001-147508
	69				70
乳剤〇	銀量	0.20g	:	k 紫外線吸収剤U – 1	0.20g
乳剤P	銀罿	0.25g		紫外線吸収剤U-2	0.050g
ゼラチン		1.20g		紫外線吸収剤U-5	0.30g
カプラーC-5		0.10g		化合物C p d - O	5.Omg
カプラーC-6		0.10g		化合物Cpd-A	0.030g
カプラーC-8		0.80g		化合物Cpd-H	0.2 0 g
高沸点有機溶媒Oi1-1		0.10g		染料 D - 1	0.10g
化合物C p d - N		5.0mg		染料 D - 2	0.050g
化合物Cpd-Q		0.20g.		染 料 D - 3	0.07g
【0173】第18層:第	1保護層		10	高沸点有機溶媒〇il-	3 0.10g,
ゼラチン		0.70g	*	[0174]	
第1	9層:第2	保護層			
	コロイド銀		銀	量 0.10mg	
•	微粒子沃奥	化銀乳剤(平均料	2径0.	06μm, Αg [含量 1モル	/%)
			銀	⊉ 0.10g	
	ゼラチン			0.50g.	
[0175]					
第2	0層:第3	保護層			
	ゼラチン			0.80g	
	ポリメチル	メタクリレート・	(平均	泣径2.0μm)	
				0.10g	
	メチルメタ	クリレートとメタ	クリ	ル酸の6:4の共重合体	
	(平均粒	径1.5µm)		0.10g	
	シリコーン	オイルSO-I		0.10g	
	界面活性剤	W-1		0.05g	
	界面活性剤	W -2		3.0m g	
	界面活性剤	W – 3		3.0m g	
	界面活性剤	W - 7		0.015g.	
【0176】また、すべて	の乳剤層には	は上記組成物の他		エタノール、フェネチル	アルコール、p-安息香酸プチ
に添加剤F-1~F-10:	を添加した。	さらに各層には	30	ルエステルを添加した。	
上記組成物の他にゼラチン	硬化剤H-:	! 及び塗布用、乳		【0178】試料2016	に用いた感光性乳剤を表2~4
化用界面活性剂W-3、W	-4 \ W-8	5、W-6を添加		に示す。	
した。				[0179]	
【0177】更に防腐、防	獣剤としてこ	フェノール、1、		【表2】	

【0177】更に防腐、防黴剤としてフェノール、1、 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシ

表2.献料 101 に用いた沃臭化銀乳剤は下記の通りである。

CSI MANI	da ela	球褶当早均	変動係數	Agl含率
乳剃	特徵	粒径(# m)	(%)	(%)
A	単分数 14 箇体粒子	0. 13	10	4. 0
В	单分散立方体内部 楊偉型粒子	0. 25	10	4. 8
С	単分散平板状粒干 平均アスペクト比 2.0	0, 30	15	3. 8
D	単分数平板状粒子 平均アスペクト比 3.0	0. 35	18	4. 8
E	総分数平板状粒子 平均アスペクト比3.0	0. 40	15	2. 0
F	単分能平板状粒子 平均アスペクト比 4.5	0. 50	12	1. 8
G	學分散立方体粒子	0, 15	9	3. 5
Н	單分散立方体內部潜像型粒子	0. 24	12	3, 5
J	単分散平板状粒子 平均アスペクト比 4.0	0. 30	17	3. 5
J	単分散平板状粒子 平均アスペクト比 5.0	0. 45	16	3. 0
к	単分散平板状粒子 平均アスペクト比 5.5	0. 80	13	3. 3
L	學分散 14 國体粒子	0. 33	10	4. 5
M	學分散立方体粒子	D. 33	9	4. 5
N	単分散平板状粒子 平均アスペクト比 3.0	0. 43	10	2. 5
0	単分散平板状粒子 平均アスペクト比 6.0	0, 75	9	2.0
P	単分散平板状粒子 平均アスペクト比 6.0	0. 90	8	1. 8

[0180]

【表3】

表3. 乳剤A~Pの分光増膨

4KO. 4MIN 1 37,77,764.65							
乳割名	添加した増膨色発	ハロゲン化銀1 moi					
4PHJ4D		あたりの添加量(g)					
A	<u>s-1</u>	0.010					
	\$ 2	0. <u>2</u> 5					
	S-3	0, 010					
	S-13	0. 025					
В	<u>s-2</u>	0. 25					
	8-8	0. 015					
	S-13	0. 025					
C	5-2	0, 20					
	S-8	0, 030					
	S-13	0. 025					
. D .	S-1	<u>0, 0</u> 30					
	5-2	0, 15					
	S-3	0, 020					
	<u>s-13</u>	0. 10					
E	S-1	0. 020					
	S-2	<u>0. 1</u> 5					
	<u>s-8</u>	0. 020					
	S-13	C. 10					
F	\$ − 1	0. 020					
	<u>s-2</u>	0. 15					
	<u> </u>	0, 10					
	5-13	0, 025					
G	S-4	0.30					
	3- 5	0.10					
	S-12	0, 10					
н	S-4	Ö. 20					
	8-12	0, 10					
	S-4	C. 25					
	S-5	0. 10					
	S-12	0. 15					

[0181]

【表4】

表 4. 乳剤A~Pの分光増感(表3の鍵を)

mil -bet Av		ハロゲン化銀1 mo!		
乳剂名	添加した増 感色 素	あたりの添加盤(g)		
Ų	S-4	0.40		
	5 -9	0. 10		
	9-12	0.15		
ĸ	S-4	0. 25		
	S - 5	0. 050		
	<u>s-9</u>	0. 050		
	S-12	0, 15		
L	S-6	0. 25		
	s-7	0, 16		
	<u>s-10</u>	0. 050		
M	S-6	0, 10		
	<u>5-10</u>	0, 15		
	5-11	0, 25		
N.	5-10	0, 25		
	<u>s-11</u>	0. 25		
0	<u>\$-6</u>	0. 10		
	<u>S-10</u>	0. 20		
	<u>S-11</u>	0. 25		
Р	5-6	0, 050		
	<u>\$-7</u>	0. 050		
	<u>s-10</u>	0. 20		
	<u>s-11</u>	0. 25		

【0182】また、試料201の各層の形成に使用した* 【0183】化合物を下記に示す。* 【化25】

75

[0184] [(比26] (40)

[0186] [(£28]

* [0187] [(29] 80

/ン 011-2 フタル酸ジブチル

CH₃ CH₃ CH₃

O=P (OCH₂CH₂CHCH₂CCH₃)
CH₃

CH₃ /₃

Oil-4 リン酸トリシクロヘキシル

011-5 フタル酸ジシクロヘキシル

011-8 CON+(CH2CHC4He)2 10 C2H5 CON+(CH2CHC4He)2

011-7 HO-C₆H₁₁(t)

011-8 C₁₁H₂₃CON C₂H₅

20

0 i i -9 $C_4H_9 \underbrace{\hspace{1cm} C_4H_9}_{\text{OC}_4H_6}$

*
Cpd-A
OH
CgH₁₇(t)
Cpd-B
CH₃ CH₃
CC₃H₇O
CgH₇
Cpd-C
Cpd-C
Ch₃ CH₃
CC₃H₇
CC₃H₇
CC₃H₇
CD₄
Ch₃ CH₃
CC₃H₇
CC₃H₇
CD₄
CD₅H₃(t)

[0188]

[{E30]

(0 1 8 9) * * [(£ 3 1) Cpd-I CH Cpd-M (C1sHa1(n) NaO₂S

(n)C₁₈H₃₃NHCONH

Cpd-L

[0191] 50 [作33]

[0192]

[作34]

10

20

30

8-3

5-4

[0193]

[化35]

87

[0194]

[作36]

[0195]

30 [イヒ37]

91 D-1 C₂H₅O CH-CH-CH-CH-CH-CH-CH₁OC₂H₅ N N N OC₂H₅O₃K SO₃K

D-2 KOOC CH-CH-CH-CH COOK
N N N O HO N N
SO₃K SO₃K

D-4 $\begin{array}{c} CONH(CH_2)_3O - C_8H_{11}(t) \\ C_8H_{11}(t) \\ C_2H_5 - N \\ C_2H_6 \end{array}$

[0196]

30 [1£38]

[0197]

[作39]

95 E-1

E-2

돈-3

C₈F₁₇SO₂NHCH₂CH₂CH₂OCH₂CH₂N(CH₃)₃ W-2

[0198] [(t40]

[0199] [1441]

10

20

30

F-9 F-10
$$HS \longrightarrow COOH$$
 $COOH$ $COOH$

[0200](有機固体分散染料の分散物の調製)染料E -1を以下の方法で分散した。即ち、メタノールを30 30 ×100/平均粒径)は18%であった。 %含む染料のウェットケーキ1430gに水及びBAS F社製Pluronic F88 (エチレンオキシドープロピレンオ キシド ブロック共重合体)200gを加えて攪拌し、 染料濃度6%のスラリーとした。次に、アイメックス (株)製ウルトラビスコミル(UVM-2) に平均粒径 O. 5mmのジルコニアビースを1700ml充填し、スラ リーを通して周連約10m/sec、吐出量0.51/mi n で 8 時間粉砕した。ビーズを濾過して除き、水を加え て染料濃度3%に希釈した後、安定化のために90℃で

10時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は

O. 60 μm であり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差

【0201】同様にして、染料E-2、E-3の固体分 散物を得た。平均粒径は0.54 μm および0.56 μ m であった。

【0202】試料202~210の作製

以上のように得られた試料201の第9層~第11層の 緑感性乳剤層のカプラーを等モルで表5に示すように変 更した試料202~210を作製した。

[0203]

[表5]

N. V.			銀 5			
	第8層の		第10屋の		第11歴の	
試料 NO.	マゼンタカプラー		マゼンタカプラー		マゼンタカプラー	
	極頻	比率	禅類	比率	祖舜	比率
201 (比較例)	I - 5	_	I-5	_	I =6	_
202(比較例)	I -18	-	I -18		I -18	-
203 (比較例)	II -13	-	H-13	_	EI -13	_
204 (比较例)	II4	W.O.	II ~4	-	II -4	_
205 (本発明)	I -18	5	1-18	5	1-18	5
	∕U-13	/6	∕ Ⅱ-13	/5	∕II -13	/ 5
208(本発研)	I-5	8	1-5	3	1-5	3
	/11− 4	17	∕ Ⅱ-4	/7	∕π-4	17
207(本発明)	I -5	3	I -5	3	I5	3
- WARREN TO A STATE OF THE STAT	∕ Ⅱ-8	/7	∕II-8	17	8-II \	/7
208 (本発明)	I -17	3	I17	3	I17	3
	/I-11	17	∕ Ⅱ −11	17	∕ II-11	17
209(本発明)	I -17	3	I -17	4	1-17	4
	<u> </u>	/7	∕II-18	∕6	∕ U −19	/6
210(本発明)	I18	3	I18	4	I –18	5
	∕ II -23	17	∕ II -23	/6	∕ H-23	/ 5

[0204] このようにして得られた試料201~21 0を実施例1の発色現像液pH依存性の評価と同様の評価を行なった。なお実施例2ではシアン濃度、マゼンタ 濃度、イエロー濃度の各色画像濃度1.0と2.0にお*

* ける変化率を求めた。この結果を表6に示す。

[0205]

[表6]

≋ €

				<i>0</i> ,	77.7	
発色環像液 p H 依存性						
搬度1.0			题度2. O			
シアン	マゼンタ	√ エロー	シアン	マゼンタ	イエロー	
	色面像	色團像	色画像	色圖像	色画像	
-2	-25	-5	-2	-22	-3	
-2	-21	- 5	-1	-19	-2	
- 1	+11	– 3	o	+15	1	
2		2	٥	+20	٥	
		-1	– 1	-6	0	
		0	٥	0	0	
		0	0	0_	t	
	-1	-1	0	O	0_	
— 1	0	0	-1	-1	-1	
· · ·	-1	+1	0	-4	0	
	シアン 色国像 -2 -2 -1 -2 -1 -1 0 -2	機度1. シアン を割像 色割像 -2 -26 -2 -21 -1 +11 -2 +18 -1 -3 -1 +1 O O -2 -1 -1 O	 適度1.0 シアン マゼンタ イエロー 色智像 色画像 一2 -25 -5 -2 -21 -5 -1 +11 -3 -2 +18 -2 -1 -1 +1 0 0 0 -2 -1 -1 	#放1.0 シアン マゼンタ イエロー シアン 色智像 色画像 色画像 色画像 色画像	# 機度1.0 親度2.0 対アン マゼンタ イエロー シアン マゼンタ イエロー シアン マゼンタ 色閣像 色閣像 色閣像 色閣像 一2 -25 -5 -2 -22 -21 -5 -1 -11 9 -1 11 -3 0 +15 -2 +18 -2 0 +20 -1 -3 -1 -1 -5 -1 +1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	

【0206】表6に示される結果から試料201~20 4は、発色現像液のpH変動におけるマゼンタ色画像濃度の変化率がシアン、イエロー色画像濃度の変化率より 著しく大きくカラー発色濃度のバランスが悪い。これに 対し本発明の試料205~210は、いずれの本発明の カブラーの組み合わせにおいてもマゼンタ色画像濃度の 変化率が小さく、シアン、イエロー色画像濃度の変化率

[0206]表6に示される結果から試料201~20 40 とほぼ同じ動きを示し、カラー発色濃度バランスに優れ4は、発色現像液のpH変動におけるマゼンタ色画像濃 ている。

【0207】この他、実施例1と同様に発色現像主薬の添加量依存性、粒状性、光及び湿熱におけるイエロースティンの評価を行なったところ実施例1と同様に本発明の試料205~210は優れた効果が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 志村 良雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内 Fターム(参考) 2H016 BE03 BF06